

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑮ 特許出願公開
 ⑰ 公開特許公報 (A) 昭55—157604

⑯ Int. Cl. ³ C 08 F 8/12 8/36 8/44	識別記号 7823—4 J 7823—4 J 7823—4 J	庁内整理番号 7823—4 J	⑮ 公開 昭和55年(1980)12月8日 発明の数 1 審査請求 未請求
--	--	--------------------	---

(全 4 頁)

⑯ 高度の水吸収性および保水性を有するステレン系重合体の製造法

⑰ 特 願 昭54—66663

⑰ 出 願 昭54(1979)5月29日

⑯ 発明者 宮田浩隆
姫路市網干区坂上349—19
⑰ 出願人 ダイセル化学工業株式会社
堺市鉄砲町1番地
⑰ 代理人 弁理士 古谷馨

明細書

1. 発明の名称

高度の水吸収性および保水性を有する
ステレン系重合体の製造法

2. 特許請求の範囲

数平均分子量5000以上でアクリロニトリル含量20～30重量%のアクリロニトリル-ステレン共重合体を7.5～9.8%の濃度の濃硫酸で硫酸処理し、得られた硫酸処理物を必要に応じアルカリ金属塩とすることを特徴とする高度の水吸収性および保水性を有するステレン系重合体の製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は多量の水を吸収、膨潤し、かつ保水する特性を有する新規なステレン系重合体の製造法に関するものである。更に詳しくはアクリロニトリル-ステレン共重合体の硫酸処理物またはそのアルカリ金属塩で高度の水吸収性および保水性を有するステレン系重合体の製造法に関するものである。

近年、合成および半合成ポリマーをベースとした各種の高吸水性ポリマーが開発あるいは実用化されるにいたついている。例えばポリアクリロニトリルの加水分解物、架橋ポリエチレンオキサイド、架橋カルボキシメチルセルロース、架橋ポリビニルアルコール、架橋ヒドロキシエチルメタクリレート、でんぶん-アクリルグラフト体の加水分解物等である。しかしながら本発明で得られるステレン系重合体の如き分子構造を持ち、安価で高度に水吸収性および保水性を有する化合物は未だ開発されていない。既に特公昭49-46199および特公昭52-42916等でアクリロニトリルを加水分解することによりアクリルアミドおよび(または)アクリル酸又はアクリル酸金属塩に変性し、親水性、吸水性を有する化合物が得られることは公知である。

一方、ポリステレンをスルfonyl化したスルfonyl化ポリステレンは親水性、吸水性を有することが本田雅健の著書「イオン交換」に記載

されている。

また、特公昭58-10545にはアクリロニトリル-ステレン-架橋性モノマーの三元共重合樹脂（ステレンモノマー、および架橋性モノマーの単量体100重量部に対して20重量部以下のアクリロニトリルモノマーを含む組成物を重合した樹脂）をスルフォン化し、イオン交換樹脂を製造する方法が記載されているが、架橋性モノマーとの三元共重合物であるために高度に架橋していて吸水性が低く、イオン交換樹脂の製造を目的としているものであつて、本発明の目的とする高吸水性の重合体とは本質的に異つている。

本発明者等は出発物質としてアクリロニトリルとステレンの共重合物を使用し、これを硫酸処理してそれぞれ加水分解およびスルフォン化を同時に行なうことにより、新規な分子構造を持ち、安価で高度に水吸収性および保水性を有するステレン系重合体が得られることを見出しここに到つたものである。

- 3 -

リル含量として20～30重量%の共重合組成物が市販されている。したがつて経済性の点からもアクリロニトリル含量として20～30重量%の共重合体が好ましい。また出発原料の分子量としては数平均分子量5000以上のものが本発明の目的を満足する。5000未満の数平均分子量をもつ共重合樹脂を出発原料とした場合は、得られた硫酸処理物またはそのアルカリ金属塩は水に対する溶解性をもつようになり、本発明の目的とする高度の水吸収性および保水性を得にくいかからである。尚プラスチックス用として市販されているものは数平均分子量が約50,000前後であり、本発明の出発原料として分子量の面でも好ましい。

本発明に係るアクリロニトリル-ステレン共重合体の重合方法としては塊状重合、乳化重合、懸滴重合、溶液沈殿重合等との方法でも良いが、パール付または粉末状でしかも未反応モノマーを抽出することにより多孔性となつた形状の重合物が反応剤の浸透、膨潤性の点で好ましい。

- 5 -

かかる本発明の方法においてポリアクリロニトリルまたはポリステレンそのものを出発原料とした場合は、分子間及び分子内空間が少く、高度の吸水性は得にくいか、共重合することにより分子間及び分子内空間は広くなるので、より高度の吸水性が期待できる。ここに出発原料としてアクリロニトリル-ステレン共重合体を使用する根拠がある。従つてアクリロニトリルとステレンのアセオトロピック組成（アクリロニトリル含量として25重量%）の近くの組成をもつ共重合体、即ちアクリロニトリル含量として20～30重量%のアクリロニトリル-ステレン共重合体が本発明の出発原料として好ましい共重合体である。

尚かかるアクリロニトリル-ステレン共重合体はポリステレンの欠点が改良され透明性、耐熱性、強靭性、耐衝撃性、耐薬品性などに優れた特性をもつたプラスチックスとしても利用されていることは周知である。プラスチックス用としては上記した特性を生すべくアクリロニト

- 4 -

硫酸処理のための反応処理剤としては7.5～9.8重量%の濃硫酸を使用することにより本発明の目的物をうることができる。濃硫酸濃度が7.5重量%未満では高度の水吸収性を有するものが得られない。かかる濃硫酸で処理することによりアクリロニトリル-ステレン共重合体中のアクリロニトリルを一部加水分解するとともにステレンを一部スルフォン化することができ、目的とする高度の吸水性を有するステレン系重合体が生成する。

本発明に係るアクリロニトリル-ステレン共重合体の硫酸処理条件としては、反応濃度は20～130℃、時間は0.5～3時間、固/液の仕込比（アクリロニトリル-ステレン共重合体/濃硫酸の比）は1/5～1/40の範囲内で任意に変えることにより任意の高度な吸水性を設定することができる。

反応濃度としては20℃未満では反応速度が遅く、高度な吸水性を得にくくし、130℃以上ではアクリロニトリル-ステレン共重合体が

- 6 -

反応剤に溶解しやすくなり、共に好ましくない。したがつて反応温度としては20~130℃が好ましい。

反応時間としては0.5時間未満では反応が十分でなく高度の水吸収性が得られない。5時間以内で反応は十分に進行するので0.5~5時間が好ましい。

固/液の仕込比については1/5を越えるとバル状または粉末状の重合物の中心まで反応剤を十分に浸透・膨潤させ反応を行うことができないために高度な吸水性を得られない。1/40未満では重合物が反応剤に溶解しやすくなり、本発明方法の特徴である浸透・膨潤させ反応を行うことが困難である。したがつて、固/液の仕込比としては1/5~1/40が好ましい。更に必要に応じ上記反応処理により得られたアクリロニトリル-ステレン共重合体の硫酸処理物をアルカリ金属塩の水溶液に浸漬処理することにより、アクリロニトリル-ステレン共重合体の硫酸処理物のアルカリ金属塩を得ることが出来る。

— 7 —

本発明方法により得られた新規なステレン系共重合体は高度の吸水性及び保水性を有し、生理用品、紙おしつけ等の衛生材料、水のやり過ぎを防止したり、保水力が弱い土壌に使用し保水性をもたせることを目的とした農林・園芸用材料、溶剤等の有機物質からの脱水剤、室内芳香剤の長期持続のための保香剤、シーリング剤、消火剤、結露防止剤、静電気防止剤等に使用するに好適である。

以下に本発明を実施例について詳しく説明する。

実施例 1

懸濁重合法でアクリロニトリル2.5重量%、ステレン7.5重量%の共重合組成をもち、分子量が数平均分子量で50,000のビーズを製造した。残留モノマーを水蒸気で抽出した後、振動ふるい機により40~80メッシュのビーズ100gを得た。このビーズをガラス製ビーカー中に硫酸濃度8.0重量%の水溶液1Lに注入し80℃において1時間反応させた。時間が経過

— 8 —

するとともに硫酸は共重合ビーズに吸収され膨潤するとともに反応し、黄変したビーズが得られた。この過程でビーズは約1.5倍に体積が増加した。

次いでこの黄変反応したビーズを多量の水と混合し、未反応の硫酸を洗浄除去した。洗浄度が上るにつれてさらに体積が増加した。このようにして得られたハイドロゲルを80℃で3時間乾燥し、やや黄変した乾燥ビーズを得た。このビーズの赤外吸収スペクトル分析を行なつたところ2220cm⁻¹のアクリロニトリル基の吸収はシヨルダー程度に減少するとともに1660cm⁻¹および1710cm⁻¹にそれぞれアクリルアミド、アクリル酸にもとづく吸収が見られ、アクリロニトリルが加水分解していることが確かめられた。また1210~1010cm⁻¹にスルfonyl酸の吸収が発現し、スルfonyl化ステレンの生成が確認された。

上記水洗、膨潤したハイドロゲルを規定の苛性ソーダおよび規定の苛性カリウムでイオン交

換し、ナトリウム塩型およびカリウム塩型に変換した。このようにして酸型、ナトリウム型、カリウム型の反応物を得た。

実施例 2~4

実施例1と同様な共重合組成物につき表-1の如き化学反応条件で反応させ洗浄・乾燥後酸型の反応物を得た。

実施例 5~6

アクリロニトリル3.0重量%、ステレン重量7.0%の共重合組成をもち数平均分子量で40,000のビーズを実施例1および2~4と同様な方法で表-1の如く反応させ、洗浄・乾燥後酸型の反応物を得た。

実施例 7

実施例1の処理物(サンプル番号1-1~1-3)各1gをそれぞれpH=10、pH=7、pH=4の水、1重量%食塩水、3重量%食塩水、人尿100gに浸漬し、1時間放置後の飽和吸水量を測定した。得られた結果を表-2に示す。

表-2より本発明のステレン系重合体はイオ

— 9 —

— 10 —

ン性であるため液のイオン性の影響を非常に受けけるが高度の吸水性を有することが解る。

実施例 1 0

実施例 2～4 および 5～8 の反応物（サンプル番号 2～8）各 1 g を pH = 7 の水 3 000 ml に浸漬し、1 時間放置後の飽和吸収量を測定した。又飽和吸水したハイドロゲルを 2 000 rpm の遠心分離器に 1 分間かけ脱水率を測定し保水性（保水量）を算出した。吸水性および保水性について得られた結果を表-3 に示す。

表-3 より本発明のステレン系重合体は高度の水吸収性および保水性を有することがわかる。

比較例 1

実施例 2～4 と同様な共重合組成物につき表-1 の如き化学反応条件で反応させ洗浄・乾燥後膜型の反応物を得た。得られた反応物に対して実施例 1 0 の方法で吸水性および保水性を測定した。得られた結果を表-5 に示す。

比較例 2

懸濁重合法でアクリロニトリル 1 3 重量%，

-11-

表-1 アクリロニトリル-ステレン共重合体の組成と反応条件

実施例および比較例の番号	サンプル番号	アクリロニトリル/ステレン共重合組成	数平均分子量	時間/固/液比 (hrs)	反応条件		膜型
					時間/固/液比 (hrs)	濃度 (g)	
1	1-1	2.5 / 7.5	5,000	1	1/10	6.0	X型
2	1-2	2.5 / 7.5	5,000	2	1/20	9.0	X型
3	1-3	2.5 / 7.5	5,000	1	1/10	8.0	膜型
4	1-4	2.5 / 7.5	5,000	2	1/20	9.0	膜型
5	1-5	2.5 / 7.5	5,000	1	1/10	8.0	膜型
6	1-6	2.5 / 7.5	5,000	2	1/20	9.0	膜型
7	1-7	2.5 / 7.5	5,000	1	1/10	8.0	膜型
8	1-8	2.5 / 7.5	5,000	2	1/20	9.0	膜型
9	2-9	2.5 / 7.5	5,000	1	1/10	8.0	膜型
10	2-10	三元共重合体	5,000	2	1/20	9.0	膜型
			9,000				
			4,000				
			5,000				
			6,000				
			7,000				
			8,000				
			9,000				
			10,000				
			11,000				
			12,000				
			13,000				
			14,000				
			15,000				
			16,000				
			17,000				
			18,000				
			19,000				
			20,000				
			21,000				
			22,000				
			23,000				
			24,000				
			25,000				
			26,000				
			27,000				
			28,000				
			29,000				
			30,000				
			31,000				
			32,000				
			33,000				
			34,000				
			35,000				
			36,000				
			37,000				
			38,000				
			39,000				
			40,000				
			41,000				
			42,000				
			43,000				
			44,000				
			45,000				
			46,000				
			47,000				
			48,000				
			49,000				
			50,000				
			51,000				
			52,000				
			53,000				
			54,000				
			55,000				
			56,000				
			57,000				
			58,000				
			59,000				
			60,000				
			61,000				
			62,000				
			63,000				
			64,000				
			65,000				
			66,000				
			67,000				
			68,000				
			69,000				
			70,000				
			71,000				
			72,000				
			73,000				
			74,000				
			75,000				
			76,000				
			77,000				
			78,000				
			79,000				
			80,000				
			81,000				
			82,000				
			83,000				
			84,000				
			85,000				
			86,000				
			87,000				
			88,000				
			89,000				
			90,000				
			91,000				
			92,000				
			93,000				
			94,000				
			95,000				
			96,000				
			97,000				
			98,000				
			99,000				
			100,000				
			101,000				
			102,000				
			103,000				
			104,000				
			105,000				
			106,000				
			107,000				
			108,000				
			109,000				
			110,000				
			111,000				
			112,000				
			113,000				
			114,000				
			115,000				
			116,000				
			117,000				
			118,000				
			119,000				
			120,000				
			121,000				
			122,000				
			123,000				
			124,000				
			125,000				
			126,000				
			127,000				
			128,000				
			129,000				
			130,000				
			131,000				
			132,000				
			133,000				
			134,000				
			135,000				
			136,000				
			137,000				
			138,000				
			139,000				
			140,000				
			141,000				
			142,000				
			143,000				
			144,000				
			145,000				
			146,000				
			147,000				
			148,000				
			149,000				
			150,000				
			151,000				
			152,000				
			153,000				
			154,000				
			155,000				
			156,000				
			157,000				
			158,000				
			159,000				
			160,000				
			161,000				
			162,000				
			163,000				
			164,000				
			165,000				
			166,000				
			167,000				
			168,000				
			169,000				
			170,000				
			171,000				
			172,000				
			173,000				
			174,000				
			175,000				
			176,000				
			177,000				
			178,000				
			179,000				
			180,000				
			181,000				
			182,000				
			183,000				
			184,000				
			185,000				
			186,000				
			187,000				
			188,000				
			189,000				
			190,000				
			191,000				
			192,000				
			193,000				
			194,000				
			195,000				
			196,000				
			197,000				
			198,000				
			199,000				
			200,000				
			201,000				
			202,000				
			203,000				
			204,000				
			205,000				
			206,000				
			207,000				
			208,000				
			209,000				
			210,000				
			211,000				
			212,000				
			213,000				
			214,000				
			215,000				
			216,000				
			217,000				
			218,000				

DERWENT-ACC-NO: 1981-10557D

DERWENT-WEEK: 198522

COPYRIGHT 2009 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Acrylonitrile!-styrene! copolymer with high water absorbing property produced by treatment of unmodified polymer with conc. sulphuric acid

INVENTOR: MIYATA H

PATENT-ASSIGNEE: DAICEL CHEM INDS LTD [DAIL]

PRIORITY-DATA: 1979JP-066663 (May 29, 1979)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 55157604 A	December 8, 1980	JA
JP 85017324 B	May 2, 1985	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 55157604A	N/A	1979JP-066663	May 29, 1979

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
CIPP	C08F8/00 20060101
CIPS	C08F8/12 20060101
CIPS	C08F8/36 20060101
CIPS	C08F8/44 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 55157604 A

BASIC-ABSTRACT:

Acrylonitrile-styrene copolymer of mol.wt. 5000 or more and acrylonitrile content 20-30 wt.% is treated with 75-98% sulphuric acid and the prod. is converted into alkali metal salt. By this treatment, a part of the acrylonitrile is hydrolysed and a pt. of the styrene is sulphonated. Pref. the treatment is conducted at 20-130 deg.C, for 0.5-3 hours and wt. ratio of solid component to liquid component in the reaction system is adjusted to 1 to 5-40.

The obtd. copolymer can absorb a large amt. of water and this can be retained in the copolymer. Thus the copolymer can be used as perfume-retaining agent, sealing agent, fire-extinguishing agent, antistatic agent, etc.

TITLE-TERMS: POLYACRYLONITRILE POLYSTYRENE
COPOLYMER HIGH WATER ABSORB
PROPERTIES PRODUCE TREAT UNMODIFIED
POLYMER CONCENTRATE SULPHURIC ACID

DERWENT-CLASS: A13 A14

CPI-CODES: A04-C04; A04-D03A; A09-A; A10-E01;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0037 0041 0044 0047 0050 0053
0203 0206 0229 0306 0376 2001
2008 2012 2043 2065 2179 2181
2198 2202 2553 2571 2585 2679
2686 2761 2857

Multipunch Codes: 03- 034 05- 055 056 06- 072 074
075 076 09& 09- 10& 10- 17& 230
231 24- 244 249 263 27& 293 359
506 51- 511 532 533 535 539 546
575 583 589 609 678 689 720 722
728